

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>B01J 13/00</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/23367</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>4. Juni 1998 (04.06.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06596</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>26. November 1997 (26.11.97)</b>		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>196 48 797.8 26. November 1996 (26.11.96) DE</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HOECHST RESEARCH &amp; TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE).</b>			

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANICALLY MODIFIED, PERMANENTLY HYDROPHOBIC AEROGELS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN, DAUERHAFT HYDROPHOBEN AEROGELEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing organically modified aerogels with permanently hydrophobic surface groups, wherein a) a lyogel is provided; b) the lyogel provided in step (a) is washed with an organic solvent; c) the surface of the gel obtained in step (b) is silylated; and d) the silylated surface gel obtained in step (c) is dried. The invention is characterized in that a disiloxane of the formula (I)  $R_3Si-O-SiR_3$  is used as silylating agent in step (c), wherein the radicals R mean individually, being the same or different, either a hydrogen atom or a non-reactive organic linear, branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic radical.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man (a) ein Lyogel vorlegt, (b) das in Schritt (a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wascht, (c) das in Schritt (b) erworbene Gel oberflächensilyliert, und (d) das in Schritt (c) erworbene, oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in Schritt (c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel (I)  $R_3Si-O-SiR_3$  verwendet, wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest bedeuten.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Beschreibung**

5 Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen.

10

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm<sup>3</sup>, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterialien, wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

15

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet,

20 wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.

25

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

30 Darüber hinaus kann man Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature

1931,127,741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele hergestellt worden. Dabei konnten z. B.  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{SnO}_2$ -,  $\text{Li}_2\text{O}$ -,  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{V}_2\text{O}_5$ - Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem. Rev.1989, 89, 765ff).

5

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele bekannt. In der Literatur findet man z.B. organische Aerogele auf der Basis von Resorcin/Formaldehyd, Melamin/Formaldehyd oder Resorcin/Furfural (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221, US-A-5,508,341, RD 388047, WO 94/22943 und US-A-5,556,892). Darüber hinaus 10 sind auch noch organische Aerogele aus Polyisocyanaten (WO 95/03358) und Polyurethanen (US-A-5,484,818) bekannt. Dabei geht man, wie zum Beispiel in der US-A-5,508,341 beschrieben, von Ausgangsmaterialien wie Formaldehyd und 15 Resorcinol in Wasser gelöst aus, bringt diese durch geeignete Katalysatoren miteinander zur Reaktion, tauscht das Wasser in den Poren des gebildeten Gels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel aus und trocknet anschließend überkritisch.

Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden.

20

Zum einen können  $\text{SiO}_2$ -Aerogele durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der 25 EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekannt.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von  $\text{SiO}_2$ -Gelen, bei dem diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das  $\text{SiO}_2$ -Gel kann dabei beispielsweise 30 durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser

erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane ( $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm<sup>3</sup> und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungs-technik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine erhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Gelen erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ( $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der DE-A-43 42 548 ausführlich beschrieben.

Bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel fallen zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO<sub>2</sub>-Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern.

In der DE-C 195 02 453 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird beispielsweise ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, silikatisches Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxy silane ( $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$  mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO<sub>2</sub>-Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

15

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel einen sehr hohen Kostenfaktor dar.

20 In der WO 95/06617 und in der deutschen Patentanmeldung 195 41 279.6 werden Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen offenbart.

In der WO 95/06617 werden die Kieselsäure-Aerogele durch Umsetzung einer 25 Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol 30 und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhalten.

In der deutschen Patentanmeldung 195 41 279.6 werden, ähnlich wie in der WO 95/06617 beschrieben, Kieselsäure-Aerogele hergestellt und anschließend unterkritisches getrocknet.

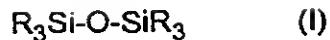
- 5 Bei beiden Verfahren führt jedoch der Verzicht auf chlorhaltige Silylierungsmittel nur zu einem Aerogel mit über Sauerstoff gebundenen hydrophoben Oberflächengruppen. Diese sind in einer wasserhaltigen Atmosphäre recht leicht wieder abspaltbar. Dadurch ist das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.
- 10 Ferner ist es möglich, organisch modifizierte Gele ohne abschließende Trocknung zum Aerogel in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik, wie z.B. in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich einzusetzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophoben Aerogelen bereitzustellen, bei dem ein gängiges, billiges Silylierungsmittel verwendet werden kann, ohne daß die weiter oben beschriebenen und aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile auftreten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man

- a) ein Lyogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächensilylierte Gel trocknet,

dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel I verwendet,



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer,  
5 gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

Unter einem Lyogel wird in der vorliegenden Erfindung ein in mindestens einem Lösungsmittel dispergiertes Gel verstanden. Das Lösungsmittel kann auch Wasser sein. Beträgt der Wasseranteil im Lösungsmittel mindestens 50 Gew.-%, so spricht man auch von einem Hydrogel.

Das Netzwerk des Lyogels kann in jeder beliebigen organischen und/oder an-  
15 organischen Grundzusammensetzung vorliegen. Als organische Grundzusammen-  
setzung kommen alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten  
Systeme in Frage. Bevorzugt ist eine anorganische Grundzusammensetzung auf  
der Basis von oxidischen Silicium-, Zinn-, Aluminium-, Gallium-, Indium-, Titan-  
und/oder Zirkonium-Verbindungen, besonders bevorzugt auf der Basis von oxidi-  
20 schen Silicium-, Aluminium-, Titan- und/oder Zirkonium-Verbindungen. Ganz  
besonders bevorzugt ist ein silikatisches Hydrogel, das Anteile an Zirkonium-,  
Aluminium-, Titan-, Vanadium- und/oder Eisen-Verbindungen enthalten kann,  
insbesondere ein rein silikatisches Hydrogel. Bei den organischen und/oder an-  
organischen Grundzusammensetzungen müssen die unterschiedlichen Komponen-  
25 ten nicht notwendigerweise homogen verteilt sein und/oder ein durchgehendes  
Netzwerk bilden. Es ist auch möglich, daß einzelne Komponenten ganz oder  
teilweise in Form von Einschlüssen, Einzelkeimen und/oder Anlagerungen im  
Netzwerk vorliegen.

30 Die erfindungsgemäß verwendeten Disiloxane haben gegenüber den aus dem  
Stand der Technik bekannten chlorhaltigen Silylierungsmitteln den Vorteil, daß keine

chlorhaltigen Nebenprodukte entstehen. Darüber hinaus sind sie aus wässrigen Phasen aufgrund ihrer Unlöslichkeit leicht abzutrennen, was die Rückführung überschüssiger Reagenzien ermöglicht. Dadurch ist es möglich, die Silylierungszeiten durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß zu minimieren.

5

Die Herstellung der in Schritt a) vorgelegten Lyogele kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen.

10 Im folgenden werden drei bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von silikatischen Lyogelen näher beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu werden.

15 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist. Als Si-Alkoxid wird ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan, verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

20 Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

25 Das in Schritt a) vorgelegte Lyogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkinoxide zugesetzt werden.

30

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern

zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasem oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasem oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. 5 Polyesterfasern, die mit einem Metall, wie z.B. Aluminium, metallisiert sind.

Die Herstellung des Lyogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder 10 Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Lyogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren Temperaturen 15 gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasser- 20 glaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes, einer Mineralsäure oder einer salzauren Lösung auf einen pH-Wert < 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure oder eine salzaure Lösung benutzt wurde das Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolytfrei wäscht. Die Polykondensation zum SiO<sub>2</sub>-Gel kann dabei 25 sowohl in einem Schritt als auch mehrstufig erfolgen.

Als Wasserglas wird vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man 30 Mineralsäuren einsetzt, sind insbesondere Salzsäure und/oder Schwefelsäure geeignet. Falls man salzaure Lösungen einsetzt, sind vor allem Aluminiumsalze

geeignet, insbesondere Aluminiumsulfat und/oder -chlorid. Als Base wird im allgemeinen NH<sub>4</sub>OH, NaOH, KOH, Al(OH)<sub>3</sub> und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt.

Das vorzugsweise aus den oben beschriebenen silikatischen Ausgangsverbindun-

5 gen hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbei-

10 trages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkonoxide zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall, wie z.B. Aluminium, metallisiert sind.

20 Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

25 Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Diese Alterung kann vor und/oder nach einer oben beschriebenen möglichen Wäsche mit Wasser erfolgen, mit der das Gel im wesentlichen elektrolytfrei gewaschen wird.

30 Die Alterung geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C, und zu einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 8. Die

Zeit dafür beträgt im allgemeinen bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden und besonders bevorzugt bis zu 3 Stunden.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches

5 Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO<sub>2</sub>-Gel erhält.

Als Wasserglaslösung wird dabei im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen

10 auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO<sub>2</sub> bis zu 90 Gew.-% zur

15 Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-,

20 Fluß-, Oxal- und/oder Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich, bereits vor dem eigentlichen Mischen einen Teil der

25 Säure in die Wasserglaslösung und/oder einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr weiten Bereich zu variieren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen wird vorzugsweise ein 5 bis 12 Gew.-

30 %iges SiO<sub>2</sub>-Gel erhalten. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO<sub>2</sub>-Gel.

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich ein SiO<sub>2</sub>-Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen.

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

Gegebenenfalls kann bei der Herstellung gleichzeitig ein Formgebungsschritt erfolgen, z.B. durch Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen bis zu 12 Stunden, vorzugsweise bis zu 2 Stunden und besonders bevorzugt bis zu 30 Minuten.

Das hergestellte Gel wird vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor, während, und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise während oder nach der Alterung gewaschen wird. Zum Waschen kann ein Teil des Wassers durch organische Lösungsmittel ersetzt werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure

gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei ebenfalls die zur Herstellung des Hydrogels als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol Trübungsmittel  
5 als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel, zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkonoxide, zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasem zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasem oder Fasem pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall, wie z.B. 15 Aluminium, metallisiert sind.

In Schritt b) wäscht man das aus Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel vorzugsweise solange, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq$  5 Gew.-%, besonders bevorzugt  $\leq$  2 Gew.-% und insbesondere  $\leq$  1 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton, Tetrahydrofuran, Pentan und n-Heptan als Lösungsmittel. Auch können Gemische 20 aus den genannten Lösungsmitteln verwendet werden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, Aceton oder THF, und dann dieses mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden. Als Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise Pentan oder n-Heptan verwendet.  
25 Das in Schritt b) erhaltene Lyogel kann inner weiteren Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organi-

ischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren Temperaturen gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden. Nach einer solchen Alterung kann sich gegebenenfalls ein weiterer Lösungsmitteltausch zum gleichen oder einem anderen Lösungsmittel anschließen. Dieser zusätzliche Alterungsschritt kann gegebenenfalls auch nochmals wiederholt werden.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Disiloxan der Formel I als Silylierungsmittel umgesetzt,

10



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

Bevorzugt wird das lösungsmittelhaltige Gel in Schritt c) mit einem symmetrischen Disiloxan umgesetzt, wobei unter einem symmetrischen Disiloxan ein Disiloxan zu verstehen ist, bei dem beide Si-Atome die gleichen Reste R aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Disiloxane eingesetzt, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

25

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20°C bis zum Siedepunkt des Silylierungsmittels durchgeführt, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind hier die in Schritt b) als bevorzugt beschriebenen Lösungsmittel. Besonders bevorzugt ist Aceton, Tetrahydrofuran, Pentan und n-Heptan. Erfolgt die Silylierung in einem Lösungsmittel, so wird die Silylierung im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Silylierung in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise einer Säure oder Base durchgeführt. Bevorzugt werden Säuren als Katalysator eingesetzt. Besonders bevorzugte Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und/oder Phosphorsäure.

5

In einer weiteren Ausführungsform wird die Silylierung in Gegenwart katalytischer Mengen eines Silylierungsmittels durchgeführt, das in Gegenwart von Wasser Säuren bildet. Bevorzugt sind Chlorsilane, besonders bevorzugt Trimethylchlorsilan (TMCS). Darüber hinaus ist auch eine Kombination von Säuren oder Basen und

10 TMCS möglich.

Vor Schritt d) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt  $\leq$  1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die

15 bei Schritt b) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt d) wird das silylierte, und gegebenenfalls gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, beson-

20 ders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft

25 hydrophob.

Das in Schritt c) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit

30 erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung in Schritt c) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel  $R^{1-n}Si(OR^2)_n$ , vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei  $n = 2$  bis  $4$  ist und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte  $C_1-C_6$ -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisolationsmaterialien.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

#### Beispiel 1

20

2 l einer Natriumwasserglaslösung ( $SiO_2$ -Gehalt von 6 Gew.-% und  $Na_2O:SiO_2$  Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styrol-divinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen 25 <sup>®</sup>Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht. Danach wird das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Was-  
30 ser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Anschließend wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan bei Raumtemperatur 5 Stunden silyliert (2,5 Gew.-%

Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel). Nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton erfolgt die Trocknung des Gels an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C). Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm<sup>3</sup>, eine Wärmeleitfähigkeit von 16 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 600 m<sup>2</sup>/g und ist dauerhaft hydrophob.

### Beispiel 2

424 g einer auf 10°C gekühlten, 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und einem Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm<sup>3</sup>, eine Wärmeleitfähigkeit von 17 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 580 m<sup>2</sup>/g und ist dauerhaft hydrophob.

### Beispiel 3

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Das 1 Stunde bei 85°C gealterte Hydrogel wird anschließend mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) unter Anwesenheit von 0,1 Gew.-% Trimethylchlorsilan (0,1 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur

silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,14 g/cm<sup>3</sup>, eine Wärmeleitfähigkeit  
5 von 16 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 590 m<sup>2</sup>/g und ist dauerhaft hydrophob.

#### Beispiel 4

- 10 Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Das 1 Stunde bei 85°C gealterte Hydrogel wird anschließend mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetohaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) unter Anwesenheit von 0,1 Gew.-% 1n wäßriger Salzsäure (0,1
- 15 Gew.-% 1n wäßrige Salzsäure pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).
- 20 Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,14 g/cm<sup>3</sup>, eine Wärmeleitfähigkeit von 16 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 570 m<sup>2</sup>/g und ist dauerhaft hydrophob.

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson,  
25 G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

## Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man

- a) ein Lyogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächensilylierte Gel trocknet,

10 dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel I verwendet,



15 wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest bedeuten.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorlegt.

25 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist.

30 4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wässrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes,

einer Mineralsäure oder einer salzauren Lösung auf einen pH-W rt  $\leq 3$  bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure oder eine salzaure Lösung benutzt wurde, das Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolytfrei wäscht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man es aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols erhält.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung Trübungsmittel zusetzt.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung Fasern zusetzt.
20. 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Lyogel bevor man es in Schritt b) wäscht altern läßt.
25. 9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt b) solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist.
30. 10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Lösungsmittel in Schritt b) aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein symmetrisches Disiloxan verwendet.
- 5 12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan verwendet, bei dem alle Reste R gleich sind.
- 10 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel Hexamethyldisiloxan verwendet.
- 15 14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in einem Lösungsmittel durchführt.
- 20 15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in Gegenwart eines Katalysators, bevorzugt einer Säure, durchführt.
16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in Gegenwart katalytischer Mengen an Trimethylchlorsilan durchführt.
- 25 17. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel vor Schritt d) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.
- 30 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel in Schritt d) unterkritischem trocknet.

19. Verfahren gemäß mind stens einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) erhaltene Gel vor der Sily-  
lierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates,  
der Formel  $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ , vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosili-  
kat, wobei  $n = 2$  bis  $4$  ist und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasser-  
stoffatome, lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder  
Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>B01J 13/00</b>	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/23367</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>4. Juni 1998 (04.06.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06596</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmelddatum: <b>26. November 1997 (26.11.97)</b>		(82) Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(30) Prioritätsdaten: <b>196 48 797.8</b> <b>26. November 1996 (26.11.96) DE</b>		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: <b>16. Juli 1998 (16.07.98)</b>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANICALLY MODIFIED, PERMANENTLY HYDROPHOBIC AEROGELS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN, DAUERHAFT HYDROPHOBEN AEROGELEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing organically modified aerogels with permanently hydrophobic surface groups, wherein a) a lyogel is provided; b) the lyogel provided in step (a) is washed with an organic solvent; c) the surface of the gel obtained in step (b) is silylated; and d) the silylated surface gel obtained in step (c) is dried. The invention is characterized in that a disiloxane of the formula (I)  $R_3Si-O-SiR_3$  is used as silylating agent in step (c), wherein the radicals R mean individually, being the same or different, either a hydrogen atom or a non-reactive organic linear, branched, cyclic, saturated or unsaturated, aromatic or heteroaromatic radical.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man (a) ein Lyogel vorlegt, (b) das in Schritt (a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht, (c) das in Schritt (b) erwähnte Gel oberflächensilyliert, und (d) das in Schritt (c) erwähnte, oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in Schritt (c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel (I)  $R_3Si-O-SiR_3$  verwendet, wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest bedeuten.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/06596

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 22942 A (HOECHST AG) 1 August 1996 cited in the application see claims 1-13	
A	DE 43 16 540 A (HOECHST AG) 24 November 1994 see claims 1-4	

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in annex.

<sup>3</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 May 1998	25/05/1998
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Fouquier, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9622942	A 01-08-1996	OE 19502453 C AU 4621496 A CA 2211831 A EP 0805781 A FI 973102 A NO 973429 A PL 321569 A		05-09-1996 14-08-1996 01-08-1996 12-11-1997 26-09-1997 24-07-1997 08-12-1997
OE 4316540	A 24-11-1994	AT 156385 T BR 9406533 A OE 59403670 D WO 9426406 A EP 0699104 A ES 2107824 T FI 955527 A JP 8511197 T NO 954537 A US 5705535 A		15-08-1997 02-01-1996 11-09-1997 24-11-1994 06-03-1996 01-12-1997 16-11-1995 26-11-1996 10-11-1995 06-01-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06596

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 801J13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 22942 A (HOECHST AG) 1. August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-13 ---	
A	DE 43 16 540 A (HOECHST AG) 24. November 1994 siehe Ansprüche 1-4 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Mai 1998

25/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06596

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9622942 A	01-08-1996	OE 19502453 C AU 4621496 A CA 2211831 A EP 0805781 A FI 973102 A NO 973429 A PL 321569 A	05-09-1996 14-08-1996 01-08-1996 12-11-1997 26-09-1997 24-07-1997 08-12-1997
DE 4316540 A	24-11-1994	AT 156385 T BR 9406533 A DE 59403670 D WO 9426406 A EP 0699104 A ES 2107824 T FI 955527 A JP 8511197 T NO 954537 A US 5705535 A	15-08-1997 02-01-1996 11-09-1997 24-11-1994 06-03-1996 01-12-1997 16-11-1995 26-11-1996 10-11-1995 06-01-1998